

ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ЦИРКОНИЯ НА ТВЕРДОМ И ЖИДКИХ КАТОДАХ В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl

Солдатова М. Н., Мальцев Д. С.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
nikolay.soldatov.87@mail.ru, d.s.maltsev@gmail.com

Аннотация. Потенциалы выделения циркония в расплавах на основе эвтектической смеси 3LiCl-2KCl определяли на твёрдом и жидких катодах при температурном диапазоне 500–650⁰С. В качестве твёрдого катода использовали металлический вольфрам, легкоплавкие Ga, Sn, Zn были выбраны в качестве жидких катодов.

Ключевые слова: цирконий, хлоридные расплавы, электродные процессы, циклическая вольтамперометрия, гальваностатическая вольтамперометрия, дифференциально-импульсная вольтамперометрия, коэффициент диффузии, твердый и жидкий электроды

PROCESSES INVOLVING ZIRCONIUM ON SOLID AND LIQUID CATHODES IN THE MELT LiCl-KCl

Soldatova M., Maltsev D.

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
nikolay.soldatov.87@mail.ru, d.s.maltsev@gmail.com

Abstract. The release potentials of zirconium in melts based on a 3LiCl-2KCl eutectic mixture were determined on solid and liquid cathodes at a temperature range of 500–6500 ° C. Metallic tungsten was used as a solid cathode; low-melting points Ga, Sn, and Zn were chosen as liquid cathodes.

Key words: zirconium, chloride melts, electrode processes, cyclic voltammetry, galvanostatic voltammetry, differential pulse voltammetry, diffusion coefficient, solid and liquid electrodes

ВСТУПЛЕНИЕ

Переработка отработавшего ядерного топлива – это химическая обработка облучённого топлива, включающая разделение различных его составляющих. В принципе, переработка используется для выделения ценных актиноидов из

отработанного топлива. Радиоактивные отходы, которые не могут быть повторно использованы, разделяются на группы для захоронения в форме твердых отходов. Для переработки ядерного топлива были предложены и апробированы различные химические методы.

В работах [1–4] исследованы электролитические методы растворения загрязненных циркониевых сплавов и вопросы селективного извлечения циркония с целью его использования в ядерной энергетике. Согласно данной методике, загрязненные сплавы циркония растворяются в LiCl-KCl при высокой температуре. Далее цирконий электролитически очищают от основной массы загрязненного сплава путем осаждения циркония на катоде при определенном потенциале. Поэтому для улучшения эффективности процесса необходима достоверная информация о потенциалах окисления и восстановления циркония.

В этой работе электрохимические процессы с участием циркония были изучены с помощью методов циклической, гальваностатической и дифференциально-импульсной вольтамперометрии в расплаве на основе эвтектики $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$, содержащей хлорид циркония.

Жидкие металлы рассматриваются в качестве перспективных рабочих сред для селективного извлечения продуктов деления или делящихся материалов при пирохимической переработке ОЯТ.

Цирконий является одним из элементов продуктов деления с электрохимическими свойствами очень близкими к урану. Разделение урана и циркония является сложной задачей. Таким образом, целью работы является изучение ионного состояния, поведения, физико-химических свойств соединений четырехвалентного циркония в расплавах на основе эвтектической смеси хлоридов лития и калия на твердом и жидких электродах.

Потенциалы осаждения определяли в эвтектических расплавах $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$ в температурном диапазоне 500–650 °С. Вольфрам был использован в качестве твердого катода, индивидуальные легкоплавкие металлы (Ga, Sn, Zn) использовались в качестве жидких катодов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [5] были представлены циклические вольтамперограммы эвтектики $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, типичный вид циклических вольтамперограмм, измеренных в расплаве LiCl-KCl-ZrCl_4 и при различных величинах предельного катодного потенциала поляризации рабочего электрода, так же приведены циклические вольтамперограммы на индивидуальных металлах.

Анализ циклических вольтамперограмм показал, что значения потенциалов катодных пиков не зависят от скорости поляризации рабочего

электрода в интервале скоростей поляризации рабочего электрода от 10 до 100 мВ/с, рис.1. Величина тока катодного пика прямо пропорциональна квадратному корню скорости поляризации, рис. 2.

На основании данных диагностических критериев и согласно теории циклической вольтамперометрии можно сделать вывод, что полученные вольтамперограммы соответствуют обратимому окислительно-восстановительному процессу, контролируемому диффузией ионов циркония к поверхности электрода.

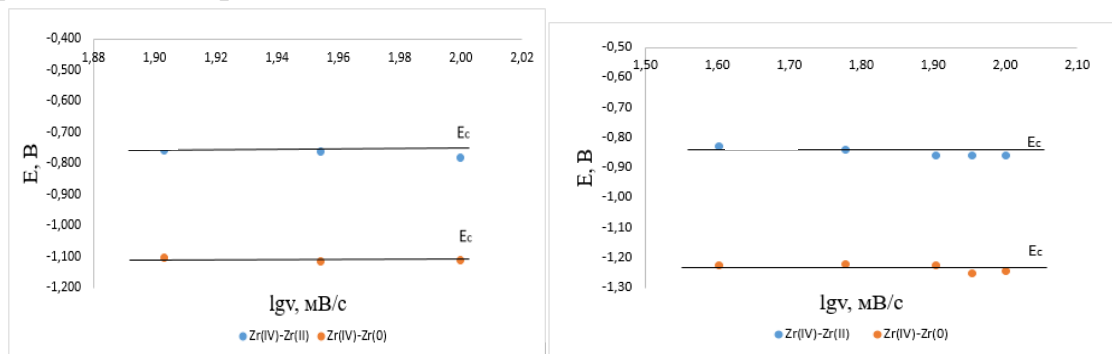


Рисунок 1 – Зависимость величин потенциалов катодных пиков перезаряда $Zr(IV)/Zr(II)$ от скорости поляризации рабочего электрода в расплаве на основе $LiCl-KCl$, $T = 590\text{ }^{\circ}C$, рабочий электрод W , концентрация циркония 1,8 мас. % (а), $T = 508\text{ }^{\circ}C$, рабочий электрод Zn , концентрация циркония 1,8 мас. % (б)

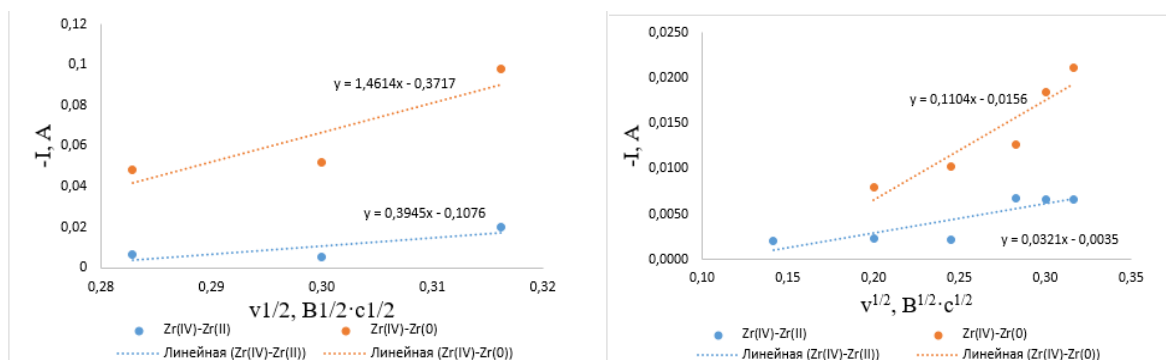


Рисунок 2 – Зависимость величины тока катодных пиков от скорости поляризации рабочего электрода в расплаве на основе $LiCl-KCl$. $T = 590\text{ }^{\circ}C$, рабочий электрод – W , концентрация циркония 1,8 мас.%(а), $T = 508\text{ }^{\circ}C$, рабочий электрод – Zn , концентрация циркония 1,8 мас.%

На рис. 3 приведены ЦВА, полученные в цирконийсодержащих расплавах, на твердом и жидких катодах при одинаковой скорости поляризации рабочего электрода (200 мВ/с). В Табл. 1 указаны потенциалы выделения циркония.

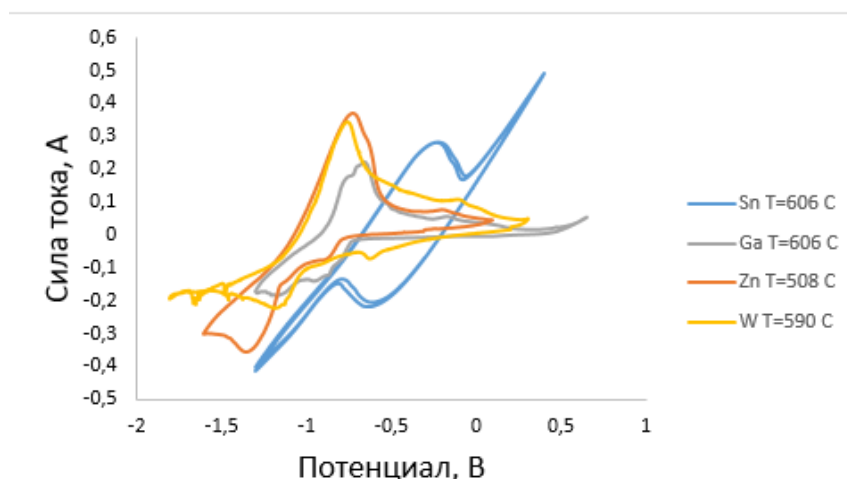


Рисунок 3 – Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в расплавах LiCl–KCl–ZrCl₄. РЭ – W, Ga, Sn, Zn, ЭС – Ag/AgCl (1 мол. % в 3LiCl–2KCl), при скорости поляризации РЭ 200 мВ/с

Таблица 1. Потенциалы восстановления ионов циркония, определенные методами гальваностатической и дифференциально-импульсной вольтамперометрии

| Катод | Т, °С | C _{Zr} , мас. % | Потенциал, В | |
|-------|-------|--------------------------|---------------|--------------|
| | | | Zr(IV)/Zr(II) | Zr(II)/Zr(0) |
| W | 590 | 1,8 | -1,1 | -1,2 |
| Ga | 606 | 2,07 | -0,8 | -1,05 |
| Sn | 606 | 2,07 | -0,7 | |
| Zn | 508 | 1,8 | -0,8 | -1,1 |

С целью определения состава катодных продуктов, образующихся при электролитическом выделении циркония, проводили электролиз в расплаве LiCl–KCl–ZrCl₄ в потенциостатическом режиме. Для определения фазового состава использовали рентгенофазовый анализ (РФА).

Результаты, полученные для цинкового катода, представлены на рис. 4. Электролиз вели при потенциалах –0,8 и –1,1 В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Через расплав было пропущено 27,87 Кл электричества.

Рентгенофазовый анализ показал, что при выделении циркония на цинковом катоде происходит образование интерметаллического соединения циркония с цинком, имеющего состав Zn₂₂Zr.

На рис.5 представлены фотографии кристаллов интерметаллического соединения (ИМС) состава Zn₂₂Zr, образованные на жидком цинковом катоде, сделанные под микроскопом.

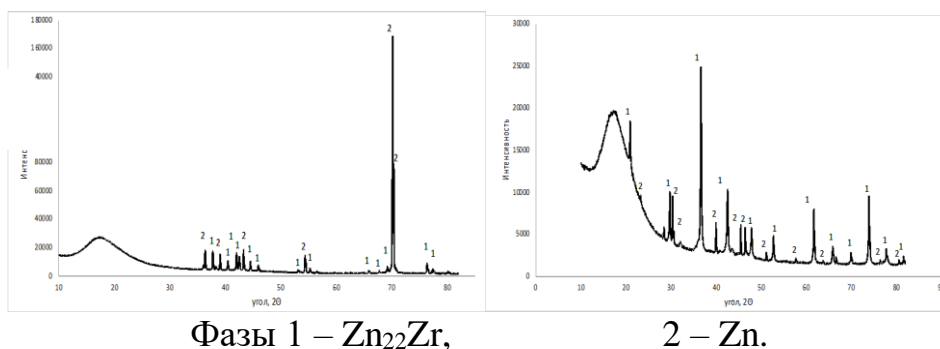


Рисунок 4 – Рентгенограмма сплава, полученного после электролиза расплава $LiCl-KCl-ZrCl_4$ при потенциалах $E = -0,8$ В (а), $E = -1,1$ В (б), ЭС – $Ag/AgCl$, ПЭ – Zr

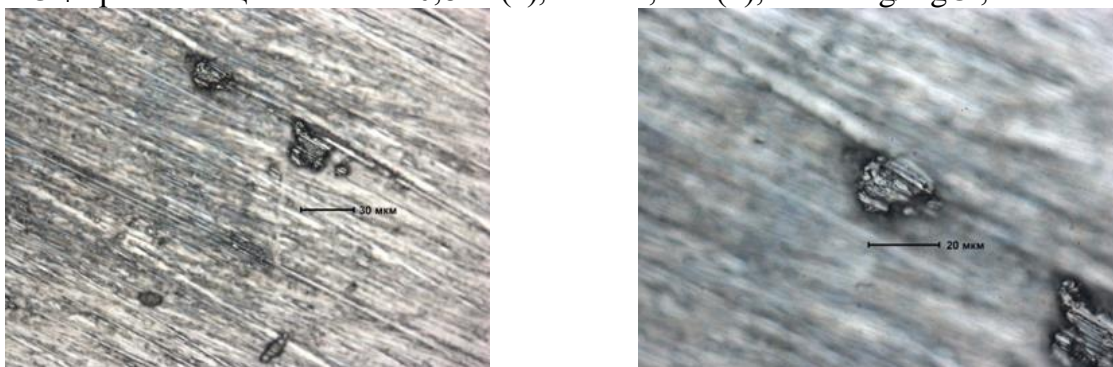


Рисунок 5 – ИМС, полученные при электролизе расплава $LiCl-KCl-ZrCl_4$ на Zn . $E = -1.1$ В, $T = 508^\circ C$, $t = 2500$ сек.

Таким образом, можно предполагать, что при использовании жидких металлов в качестве катодов потенциалы выделения циркония смещаются в положительную область, потому что образуются интерметаллические соединения. Представляет интерес исследовать выделение циркония на других легкоплавких металлах с целью установления состава образующихся интерметаллических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрохимические свойства циркония в эвтектическом расплаве $3LiCl - 2KCl$ были изучены. Были определены потенциалы осаждения циркония на твердом и жидких катодах. Изучено поведение циркония при электролизе на жидком цинковом катоде. Установлен состав образующегося интерметаллида. Показано, что при использовании жидкометаллического катода потенциалы выделения циркония смещаются в область положительных значений. Данные исследования можно использовать при разделении урана и циркония.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kipouros G.J. Electrefining of Zirconium Metal in Alkali Chloride and Alkali Fluoride Fused Electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1985. Vol. 132, № 5. P. 1087.

2. Lee C.H. et al. Electrorefining of zirconium from zircaloy-4 cladding hulls in LiCl-KCl molten salts // ECS Transactions. 2012. Vol. 50, № 11. P. 491–496.
3. Li H. et al. Nuclear-grade zirconium prepared by combining combustion synthesis with molten-salt electrorefining technique // J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 413, № 2. P. 107–113.
4. Park J. et al. Cyclic Voltammetry on Zirconium Redox Reactions in LiCl-KCl-ZrCl₄ at 500 C for Electrorefining Contaminated Zircaloy-4 Cladding // J. Electrochem. Soc. 2013.
5. Maltsev D. et al. Electrochemical Properties of Uranium and Zirconium on Solid and Liquid Electrodes in 3LiCl–2KCl Based Melts// J. Electrochem. Soc. 2018